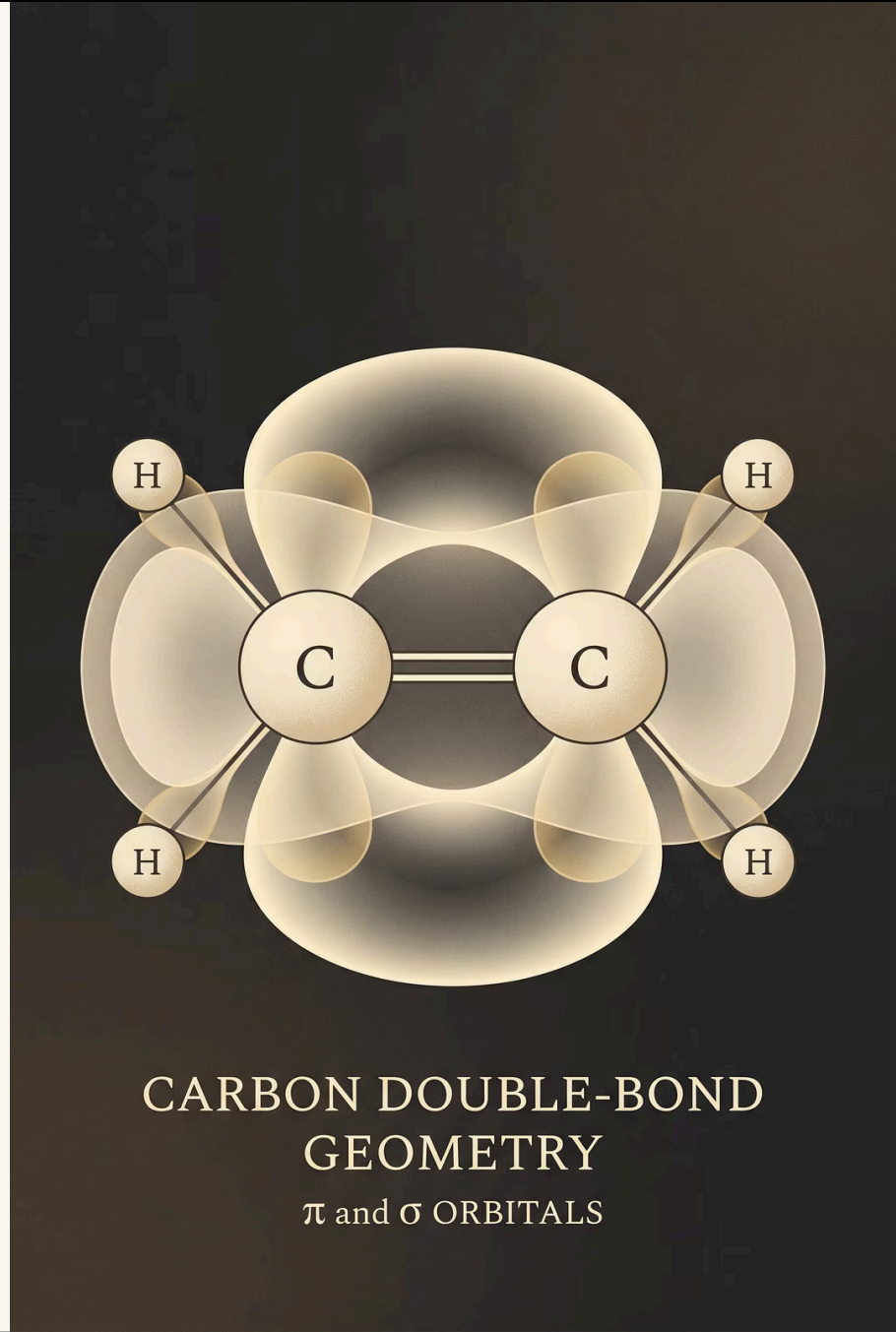
Karbonun Geometrik Lisanı

Alkenlerin İsimlendirilmesi ve Cis-Trans (E-Z) İzomerisi

Ders Sunumu — *Teradigma*



Karbon: Sadece Bağ Değil, Geometri

Karbon, diğer atomlarla bağ kurarken bu bağların uzaydaki yönelimlerini de belirler.

Aynı Atomlar, Farklı Kimlik

Aynı atomik içerik, farklı uzaysal dizilişle tamamen farklı bir molekül olabilir

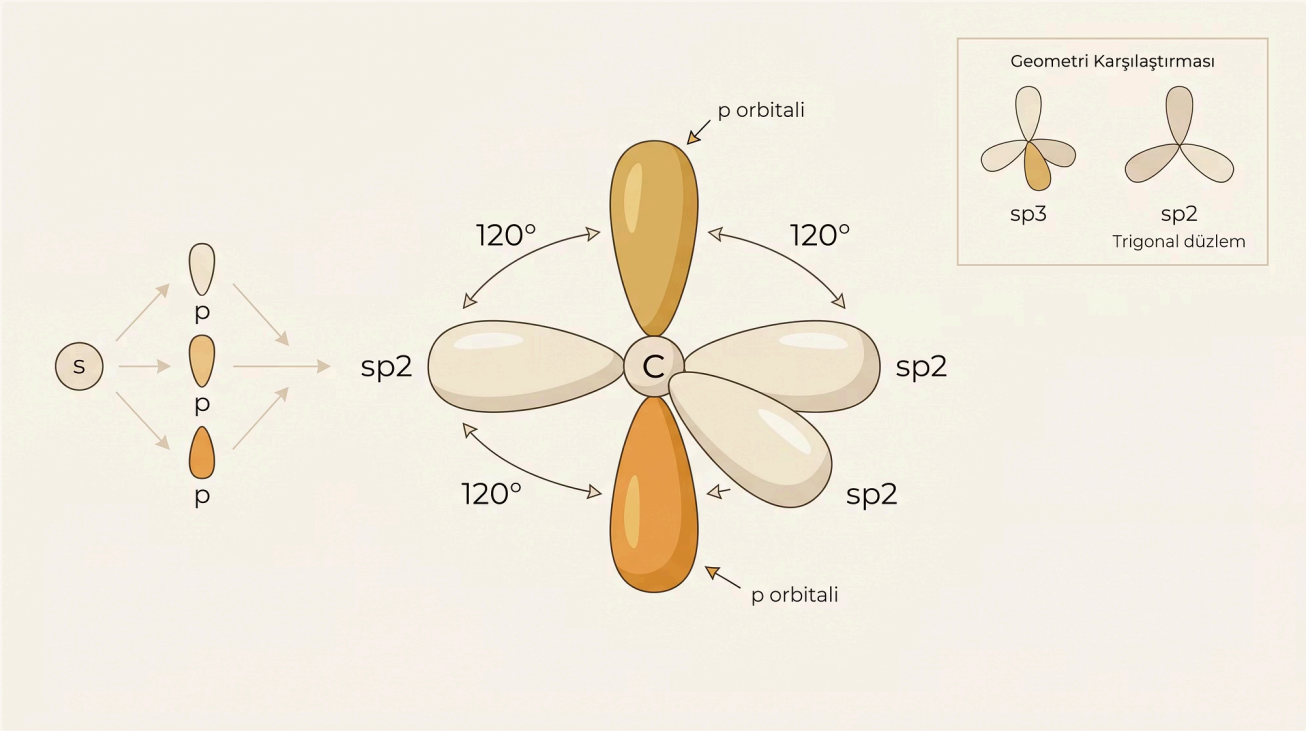
Hayat ve Ölüm Arasındaki Fark

Biri şifalı ilaç, diğeri ölümcül zehir; biri işlevsiz yağ, diğeri hücre zarının direği

Düzenin Gücü

Bu farklılık, atomların türünden değil — dizilişindeki hassas düzenden kaynaklanır

> Maddenin "nitelikleri," atomların kendisinden değil, onların uzaydaki düzeninden doğar.



sp^2 Hibritleşmesi: Geometrinin Kaynağı

Alken oluşumunda karbon, **sp^2 hibritleşmesi** adı verilen özel bir enerji durumuna geçer.

01

Orbital Birleşimi

Bir s orbitali + iki p orbitali (px ve py) birleşerek üç eşit enerjili sp^2 hibrit orbitali oluşturulur

02

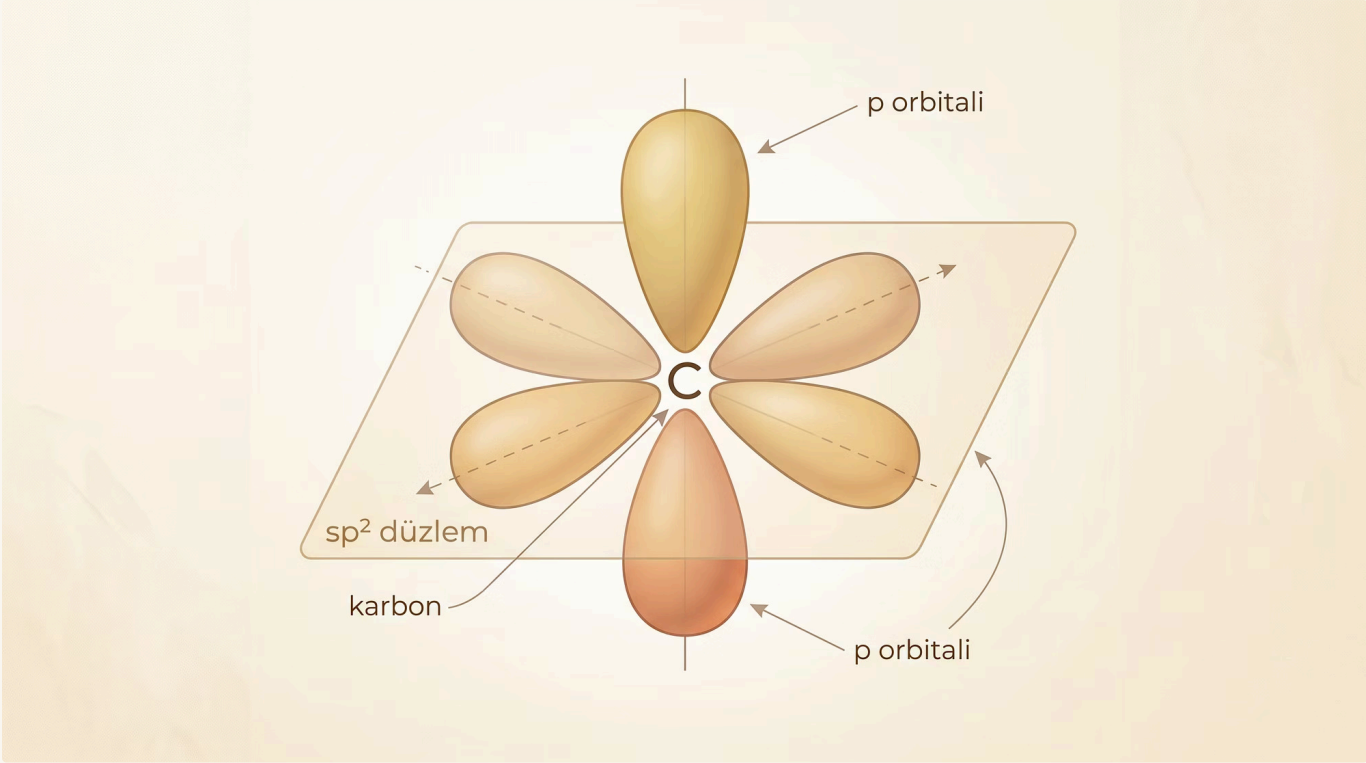
Uzaysal Yerleşim

Bu üç orbital, birbirini en az itecek biçimde — aynı düzlemde, aralarında tam 120 derece açıyla — yerleştirilir

03

Düzlem Üçgen Geometri

Bu geometriye "düzlem üçgen" denir



Hibritleşmeye Katılmayan Orbital: pz

sp^2 düzlemine dik duran, hibritleşmeye katılmamış pz orbitali, alkenin gerçek kimliğini taşır.

90° Açı

pz, sp^2 düzlemine tam 90 derece açıyla konumlandırılmıştır

Çift Bağın Kaynağı

İki karbon çift bağ oluşturmak üzere yaklaştığında bu orbital devreye girer

İki Adımlı Bağlanma

Oluşacak bağlanma iki ayrı adımda gerçekleştirilmektedir

Sigma Bağı: Omurga

İki karbonun sp^2 orbitalleri uç uca (head-to-head) örtüştürülür.

Elektron Yoğunluğu

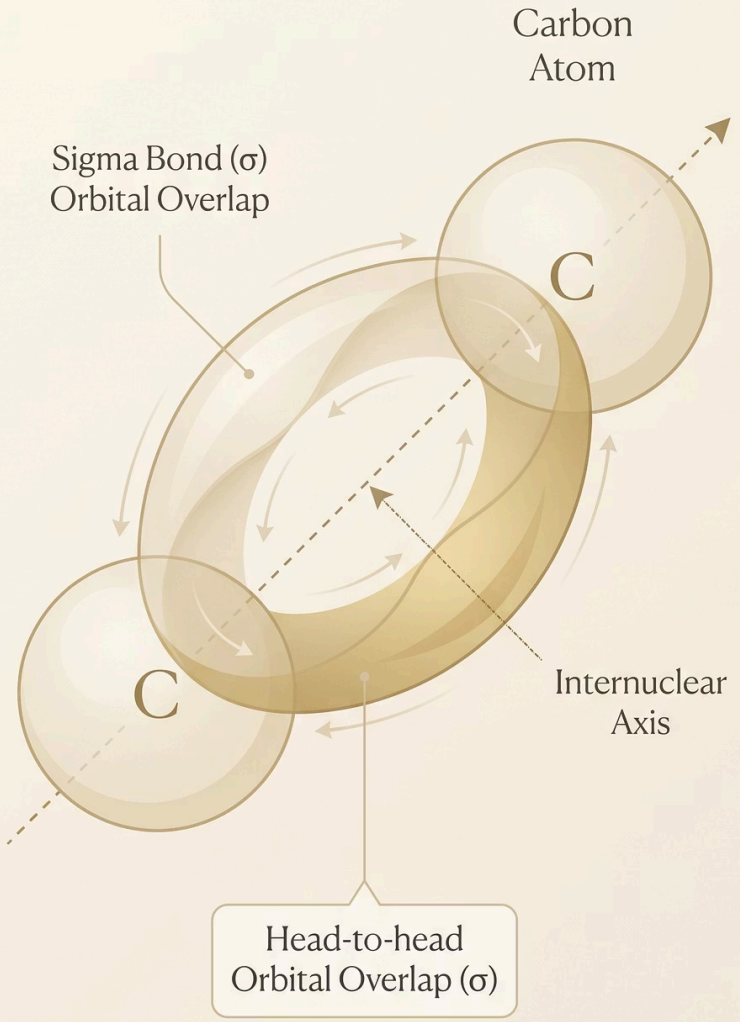
Elektron yoğunluğu çekirdekler arasındaki eksen üzerinde toplanır

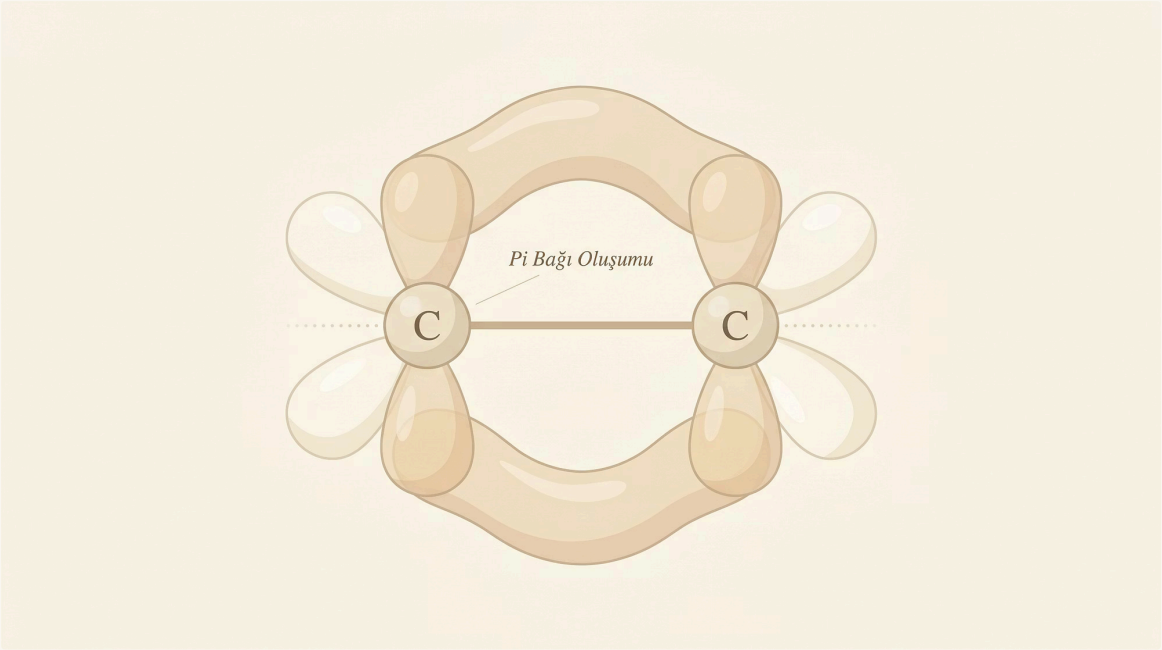
Moleküler Omurga

Sigma (σ) bağı, molekülün sarsılmaz omurgasını oluşturur

Tekli Bağ Benzeri

Bu bağ tek başına, tekli bağlarla (alkanlarla) aynı türdendir





Pi Bağı: Kilitleyen Ek Katman

Sigma bağı kurulduktan sonra, her iki karbonun pz orbitalleri yan yana (side-to-side) etkileşime girer.

- Bu yanal örtüşme, çekirdek düzleminin üstünde ve altında iki ayrı elektron yoğunluğu lobu oluşturur
- Ortaya çıkan yapı **pi (π) bağıdır**
- Sigma + Pi = Çift bağ (C=C)

Pi bağı, sigma bağının üzerine eklenen ikinci bir bağlanma katmanıdır — moleküle hem güç hem de geometrik kimlik kazandırır.

Pi Bağı Neden Döndürmez?

Pi bağının var olabilmesi için pz orbitallerinin tam paralel olması fiziksel bir zorunluluktur.

Paralellik Bozulursa

Karbon döndürülürse paralellik bozulur → orbital örtüşmesi sıfıra iner → pi bağı kırılır

Enerji Bariyeri

Pi bağını kırıp döndürmek için gereken enerji: yaklaşık 63–65 kcal/mol (260–270 kJ/mol)

Termal Enerji Yetersiz

Oda sıcaklığındaki termal enerji bu bariyeri aşmak için kesinlikle yetersizdir

> Bir benzetme: Tekli bağ tek çiviyle tutturulmuş iki tahta parçası gibidir — döner. Çift bağ iki çiviyle tutturulmuştur — sabitlenir.

Pi Bond Restriction: No Rotation

Kısıtlanmış Rotasyon: İzomerinin Varlık Sebebi

Alken molekülü, sentezlendiği andaki geometrisine kilitlenir.

→ Sabit Konum

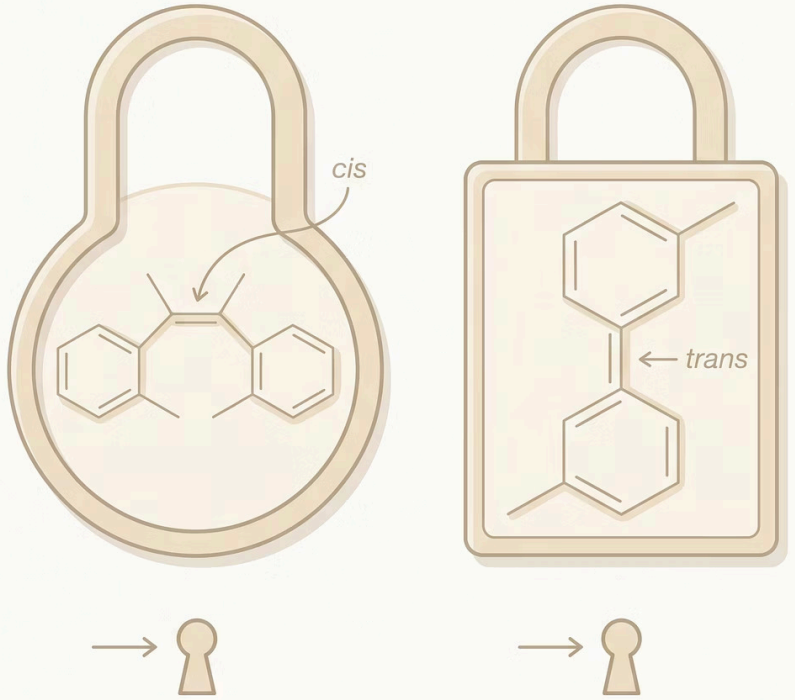
Çift bağın her iki ucundaki gruplar birbirine göre sabit bir konumda tutulur

→ Farklı Uzaysal Kimlikler

Bu "kısıtlanmış rotasyon," aynı atomik formüle sahip moleküllerin farklı uzaysal kimlikler kazanmasını sağlar

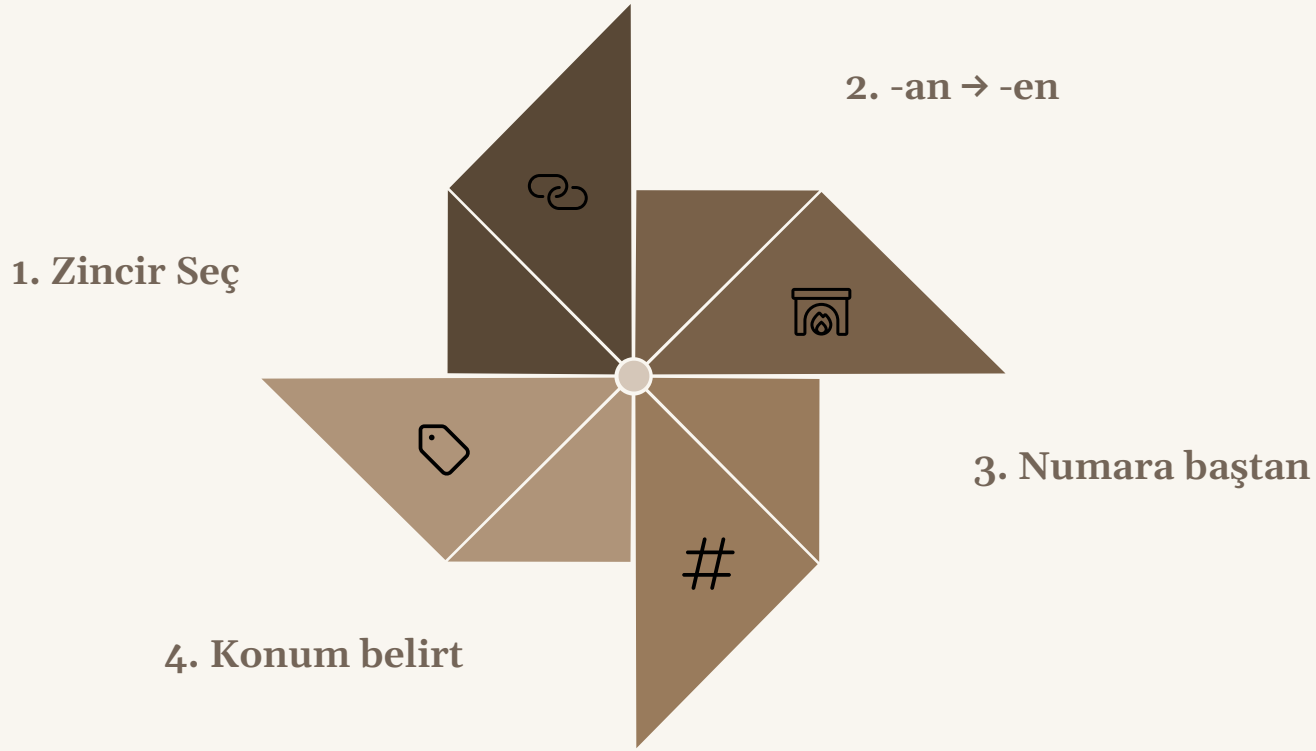
→ Geometrik İzomeri

Bu fenomen: **Geometrik İzomeri (Cis-Trans / E-Z)**



Temel IUPAC Prensipleri

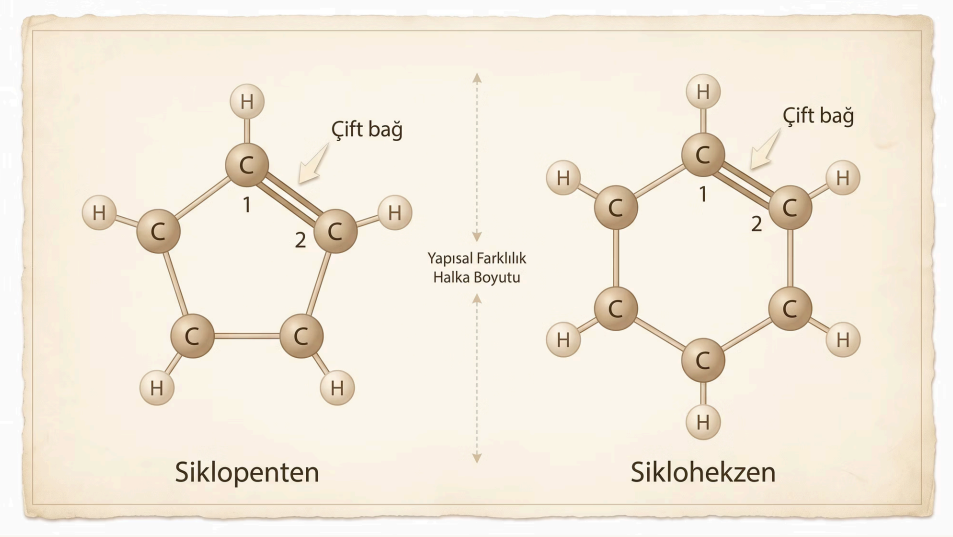
Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), alkenleri sistematik olarak adlandırmak için kesin kurallar belirlemiştir.



Bu üç kural, herhangi bir alken molekülünün dünya genelinde tek ve tutarlı bir isimle tanımlanmasını sağlar.

Halkalı Yapılar: Sikloalkenler

Halkalı yapılarda özel bir kural uygulanır.



1

Sabit Numara

Çift bağ karbonları her zaman 1 ve 2 numaralı karbon kabul edilir

2

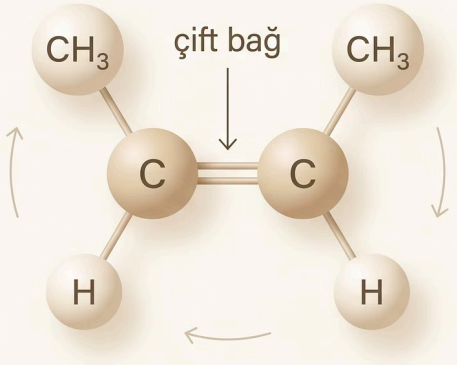
Tek Çift Bağ

Tek çift bağ varsa numara belirtmeye gerek yoktur

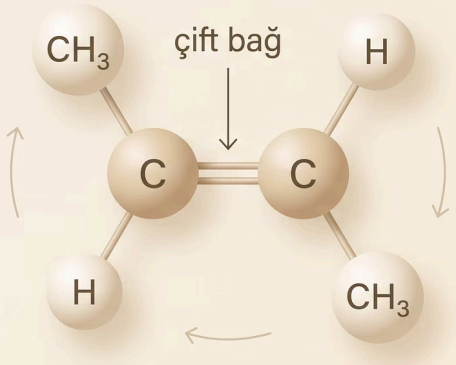
3

Sübstitüentler

Halkada başka gruplar varsa numaralandırma yönü, onlara en küçük numarayı verecek şekilde düzenlenir



cis-2-büten



trans-2-büten

Cis-Trans İsimlendirmesi

Çift bağ karbonlarına bağlı grupların uzaydaki yönelimi, molekülün kimliğini belirler.

Örnek: cis-2-büten ve trans-2-büten — aynı formül (C_4H_8), tamamen farklı kimlik

Cis

Benzer gruplar çift bağ düzleminin **aynı tarafında** → moleküle "U" şekli verir

Trans

Benzer gruplar **çapraz (zıt) taraflarda** → moleküle daha doğrusal, zikzaklı bir geometri verir

E-Z Sistemi: Neden Gerekli?

Moleküller karmaşıklaştıkça "benzerlik" kavramı belirsizleşir ve cis-trans sistemi yetersiz kalır.

01

Dört Farklı Grup Sorunu

Çift bağın her iki ucuna dört farklı grup bağlanmışsa hangi grubun "benzer" olduğu söylenemez

02

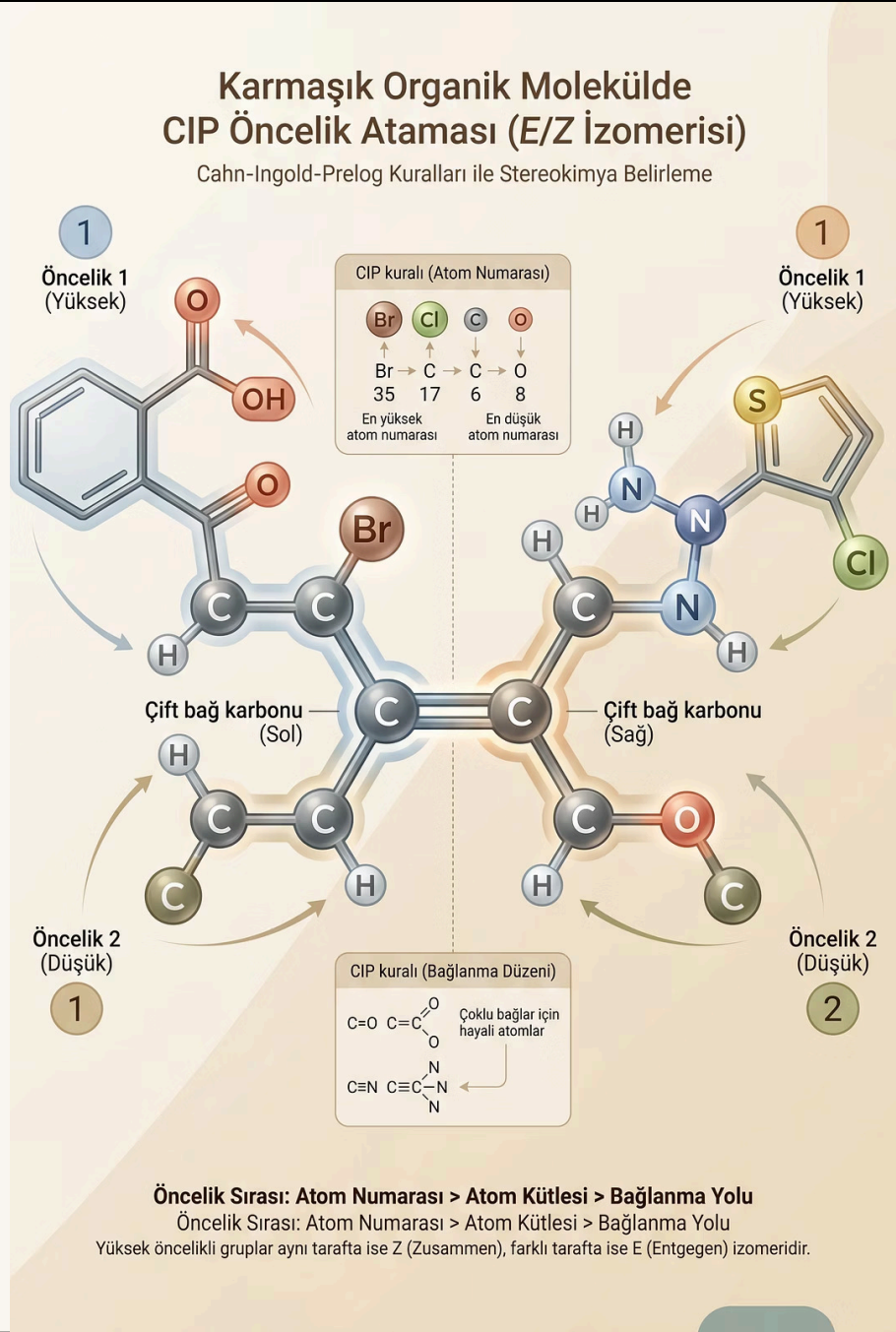
CIP Kuralları Devreye Girer

R.S. Cahn, C.K. Ingold ve V. Prelog'un geliştirdiği **Öncelik Kuralları (CIP)** uygulanır

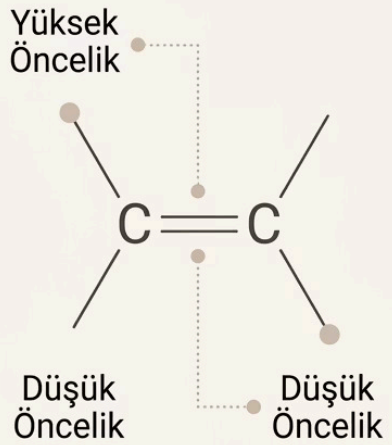
03

Atom Numarasına Göre Öncelik

Her karbondaki iki grup kendi içinde karşılaştırılır; doğrudan bağlı atomun **atom numarası** büyük olan grup "yüksek öncelikli" kabul edilir

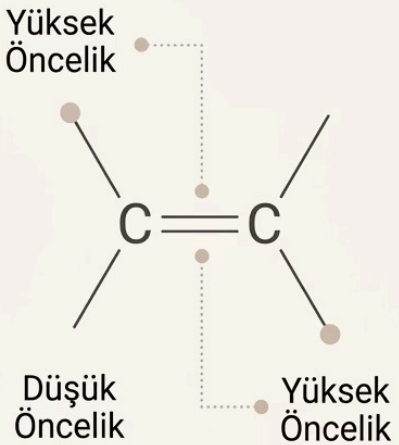


Z Konfigürasyonu (Zusammen - Birlikte)



Yüksek öncelikli gruplar çift bağın aynı tarafındadır.

E Konfigürasyonu (Entgegen - Karşı)



Yüksek öncelikli gruplar çift bağın zıt tarafındadır.

E-Z Konfigürasyonunun Belirlenmesi

Öncelikler atandıktan sonra konfigürasyon şöyle kodlanır:

> Z ve E harfleri yalnızca bir etiket değil — atomların uzaydaki hassas konumlanışının evrensel kodudur.

Z — Zusammen ("Birlikte")

Her iki karbondaki yüksek öncelikli gruplar **aynı tarafta** → Z konfigürasyonu (cis benzeri)

E — Entgegen ("Karşı")

Yüksek öncelikli gruplar **zıt taraflarda** → E konfigürasyonu (trans benzeri)

Polarite ve Kaynama Noktası

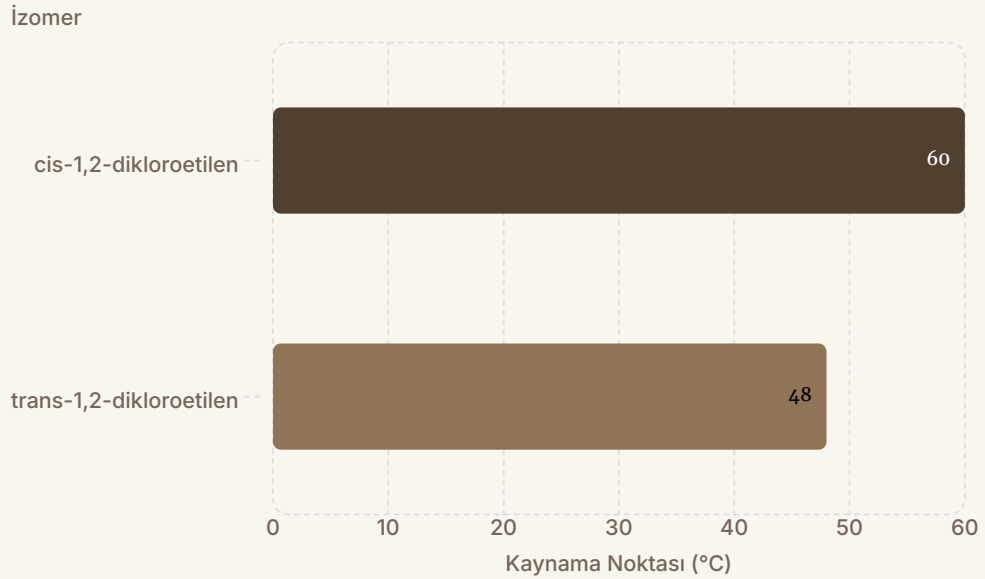
Geometri, molekülün elektriksel karakterini doğrudan belirler.

Cis İzomeri

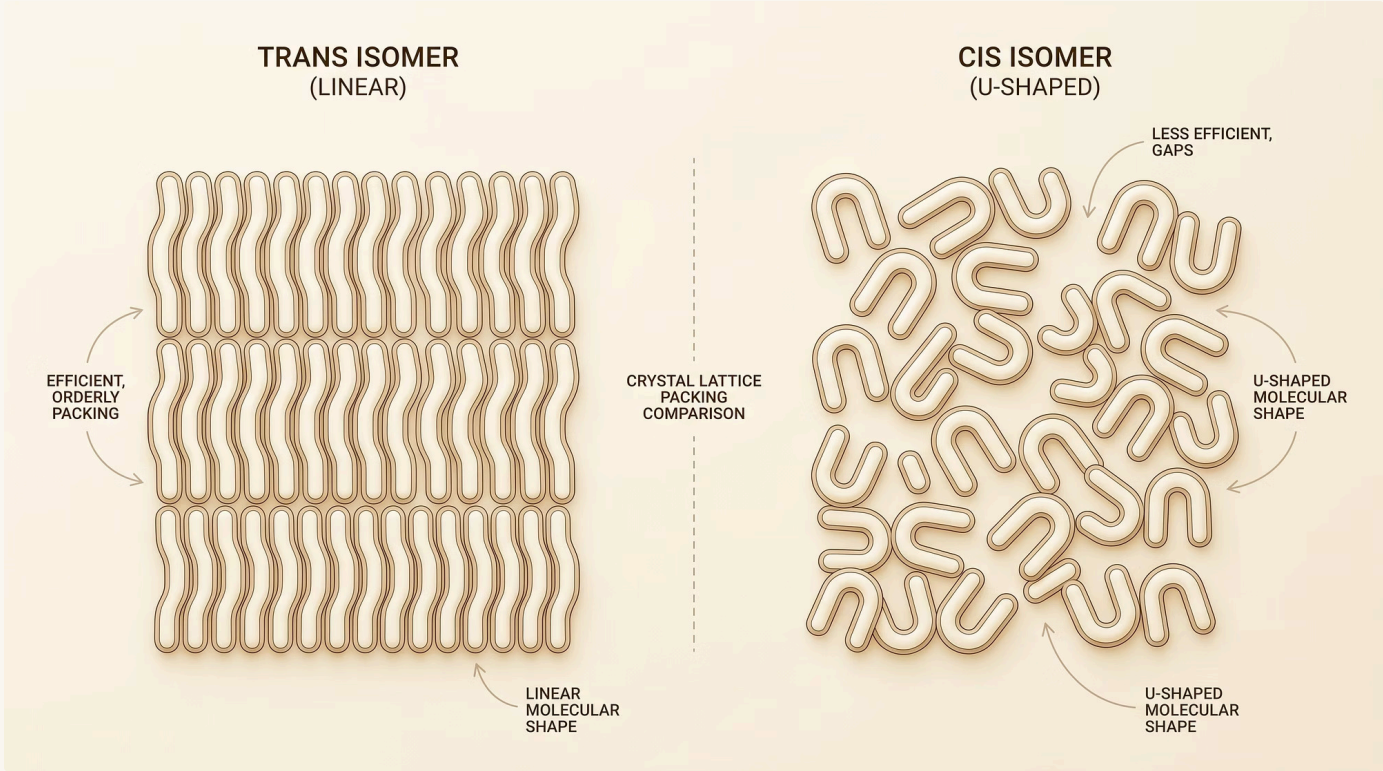
Bağ dipol momentleri aynı yöne baktığı için toplanır; net bir moleküler dipol oluşur; dipol-dipol etkileşimleri güçlüdür → kaynama noktası daha **yüksektir**

Trans İzomeri

Zıt yönlü vektörler birbirini sönümler; molekül apolar veya çok düşük polarlıklıdır; van der Waals kuvvetleri zayıftır → kaynama noktası daha **düşüktür**



Örnek: 1,2-dikloroetilen — cis izomeri 60.3 °C'de, trans izomeri 47.5 °C'de kaynar; sadece geometrik diziliş, kaynama noktasını ~13 derece değiştirmektedir



Erime Noktası ve Kristal Düzen

Erime noktası, moleküllerin katı fazda ne kadar sıkı paketlendiğiyle ilgilidir.

Trans İzomeri — Yüksek Erime Noktası

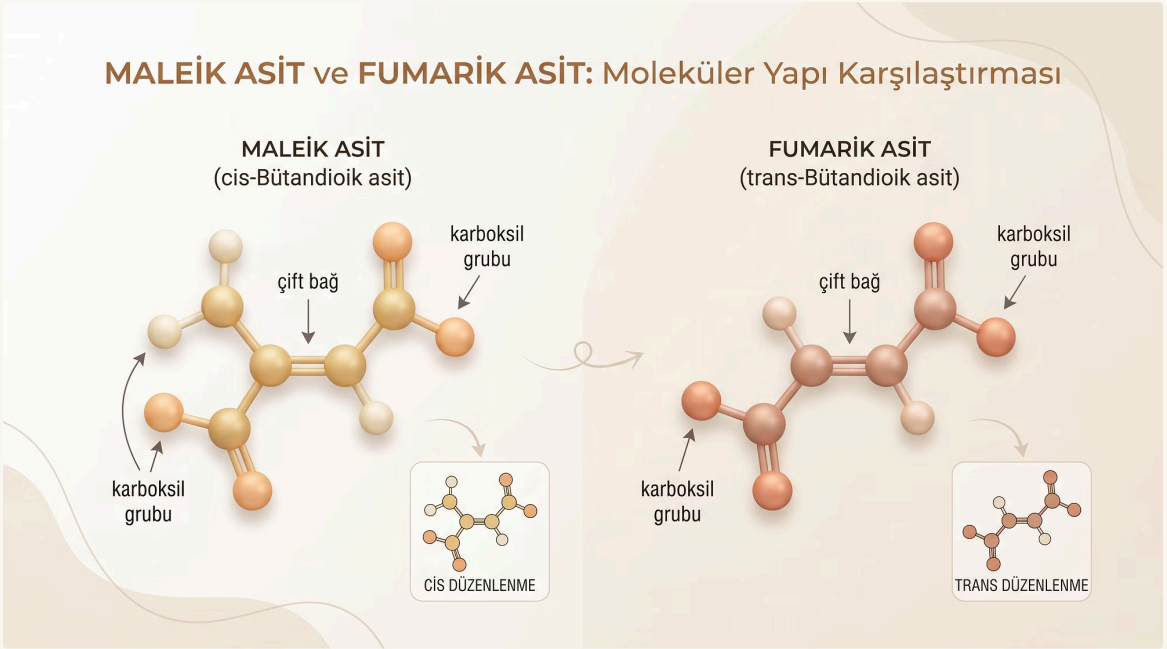
Daha simetrik ve lineer yapısı sayesinde kristal örgüsünde yapboz parçaları gibi sıkıca istiflenebilir → moleküller arası çekim güçlüdür → erime noktası **yüksektir**

Cis İzomeri — Düşük Erime Noktası

"U" şeklindeki yapı kristalde boşluklar oluşturur, düzensizlik artar → erime noktası **düşüktür**

Maleik Asit ve Fumarik Asit: Çarpıcı Bir Karşılaştırma

Bütendioik asidin iki geometrik izomeri, bu farkları en çarpıcı şekilde gözler önüne serer.



Özellik	Maleik Asit (cis)	Fumarik Asit (trans)
Konfigürasyon	cis	trans
Erime Noktası	135 °C	287 °C
Çözünürlük (suda)	788 g/L	7 g/L

> Yalnızca geometrik dizilişin değişmesi, erime noktasını 150 °C yükseltmektedir.

Termodinamik Kararlılık: Trans Neden Daha Kararlı?

Asiklik alkenlerde trans izomeri, cis izomerinden genellikle daha kararlıdır.

Sterik İtme (Steric Strain)

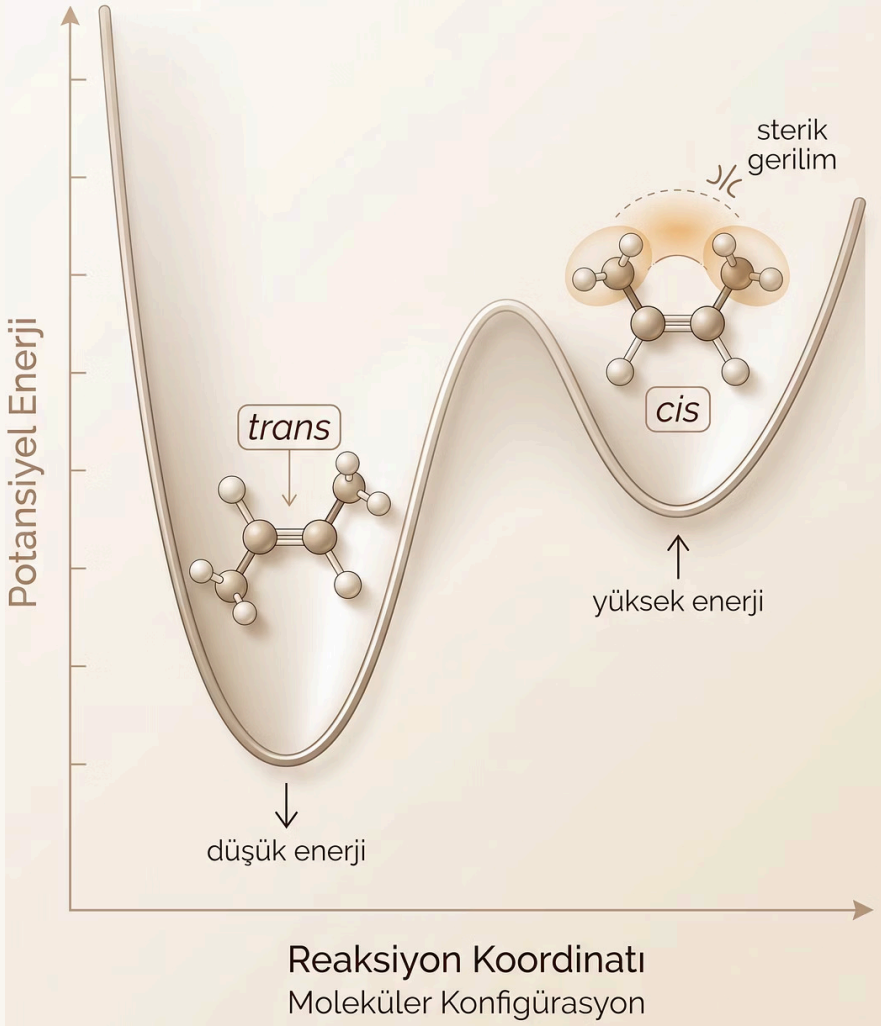
Cis izomerinde aynı taraftaki hacimli gruplar birbirine çok yaklaşır; elektron bulutları birbirini iter; molekülün potansiyel enerjisi artar — sistem gergin bir yay gibidir

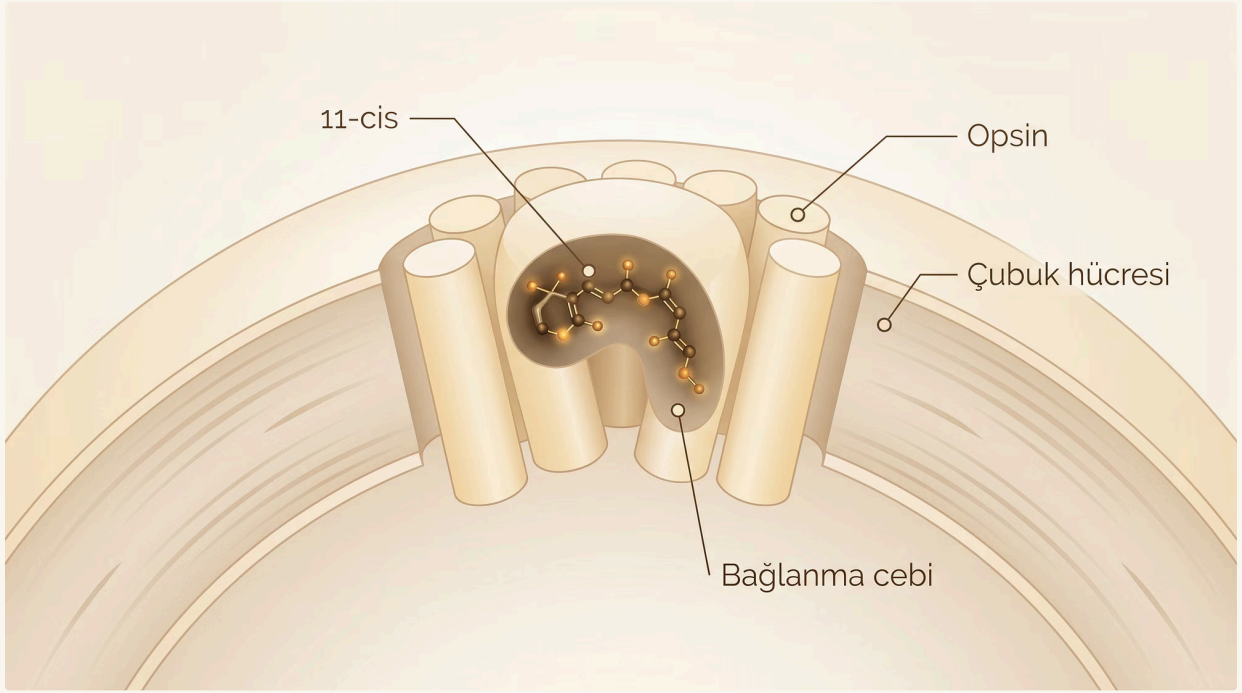
Yanma Isıları Kanıtı

Cis izomerleri yandığında daha fazla enerji açığa çıkar; bu fazlalık, moleküle hapsolmuş sterik gerilim enerjisidir

Enerji Vadisi

Trans izomeri enerji vadisinin daha derin, daha kararlı noktasında yer alır





Görme Olayının Moleküler Tetikleyicisi: Retinal

Gözün ışığı algılaması, A vitamininden türetilen **Retinal** molekülünün geometrik dönüşümüyle başlatılır.

01

Karanlıkta: 11-cis Formu

Retinal, bükülmüş ve gergin **11-cis** konfigürasyonundadır; opsin proteininin özel cebine tam oturur ve sistemi "kapalı" tutar

02

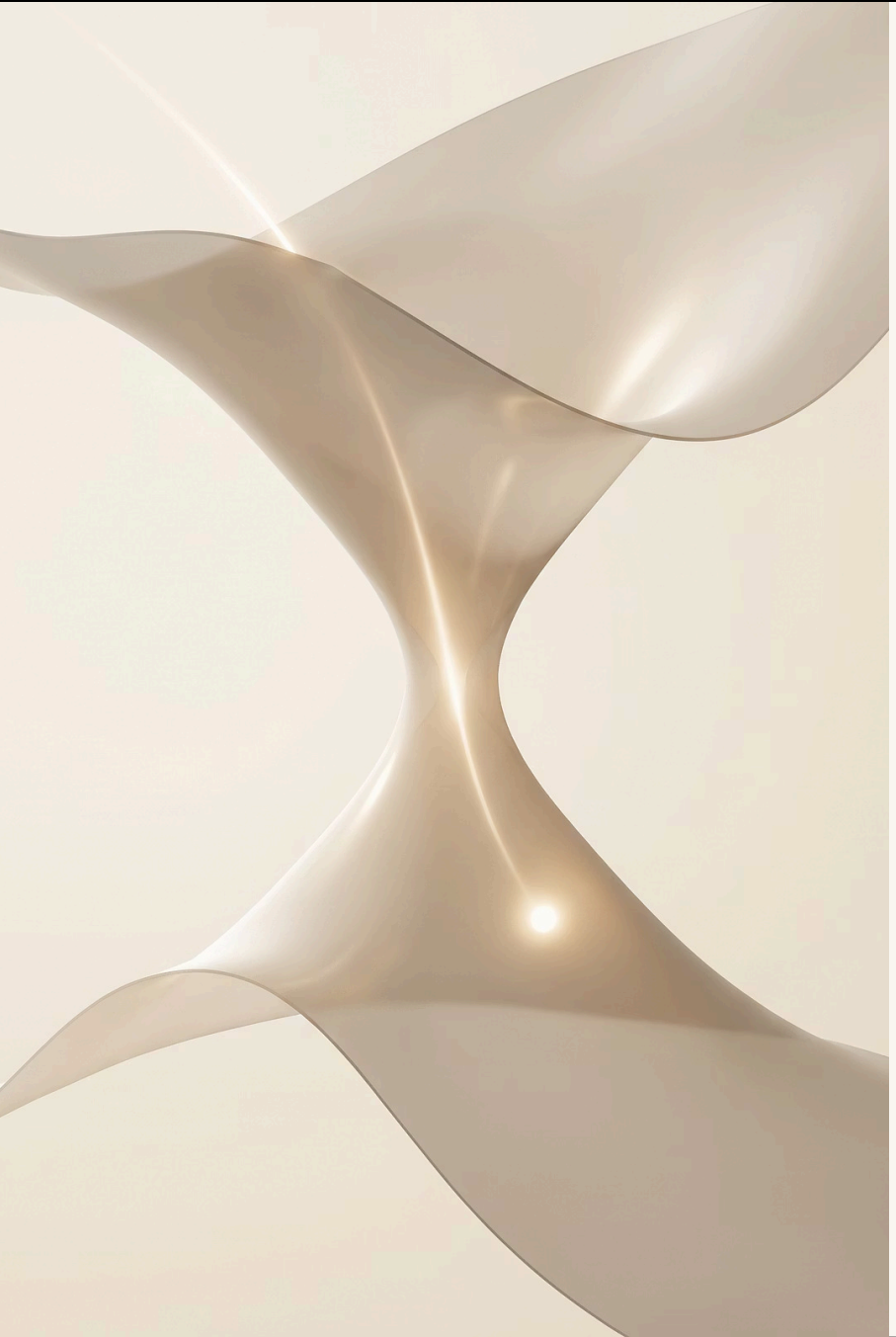
Işıkla: 200 Femtosaniyede Dönüşüm

Göze giren bir foton 11. karbonun pi bağına çarptığında molekül **200 femtosaniye** içinde **all-trans** formuna dönüştürülür

03

Sinyal Kaskadı

Bu şekil değişikliği opsin proteinini iter; hücre içinde bir sinyal kaskadı tetiklenerek beyne "ışık görüldü" mesajı iletilir



Konik Kesişim: Moleküle Kodlanmış Kestirme Yol

Retinalin bu dönüşümü olağanüstü verimli kılmak için özel bir kuantum mekaniksel mekanizma işletilir.

"Konik Kesişim" (Conical Intersection)

Molekülün enerji yüzeyinde, elektronların enerjiyi ısı olarak kaybetmeden bir formdan diğerine akabileceği, atomik boyutta hassas bir "huni" tasarlanmıştır

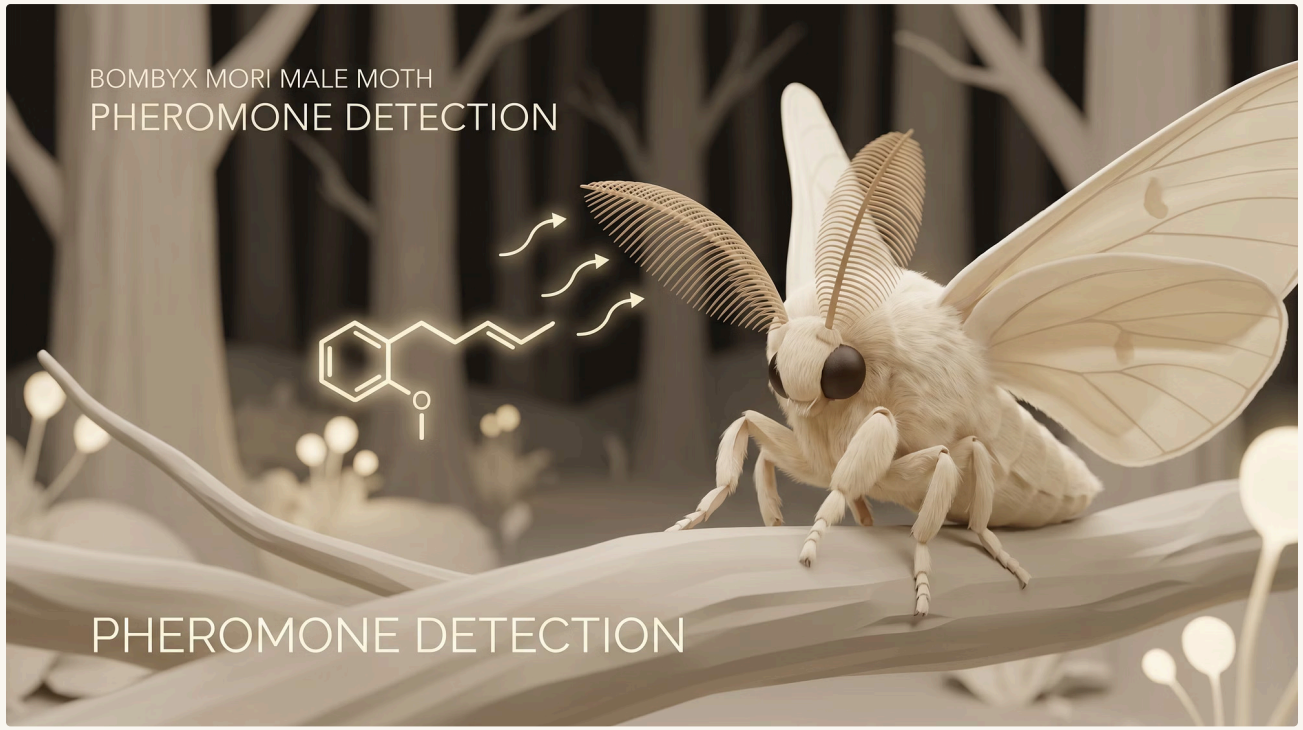
Kayıpsız Enerji Dönüşümü

Bu mekanizma sayesinde ışık enerjisi, kayıpsız biçimde atomik harekete dönüştürülür

Kuantum Verimi: 0.65

Fotonun sinyale dönüşme oranı mükemmelliğe yakındır

> Bu tünel biraz farklı ayarlanmış olsaydı, retinal ışığı soğurur ama şekil değiştiremezdi; enerji yalnızca ısı olarak dağılırdı ve görme gerçekleşmezdi.



Feromonlar: Geometriye Kodlanmış Şifre

İpek böceği (*Bombyx mori*) dişisinin salgıladığı seks feromonu **Bombykol**, geometrik izomerinin biyolojik kesinliğini gösterir.

Bombykol'ün Yapısı

(10E, 12Z)-10,12-hekzadekadien-1-ol — 10. bağ trans, 12. bağ cis

Reseptör Seçiciliği

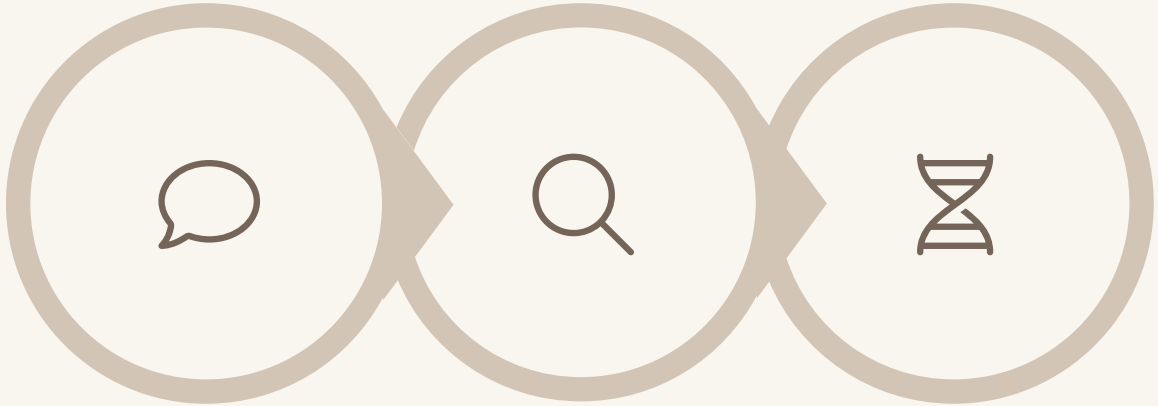
Erkek böceğin anten reseptörleri (BmorPBP) yalnızca bu spesifik (10E,12Z) izomeri tanır

Diğer İzomerlere Tepki

Diğer üç olası izomer denendiğinde böcek ya hiç tepki vermez ya da milyonda birden az tepki gösterir

Bombykol Biyosentezi: Moleküler Montaj Hattı

Dişi böcek bu hassas molekülü, adım adım işleyen bir sentez süreciyle üretir.

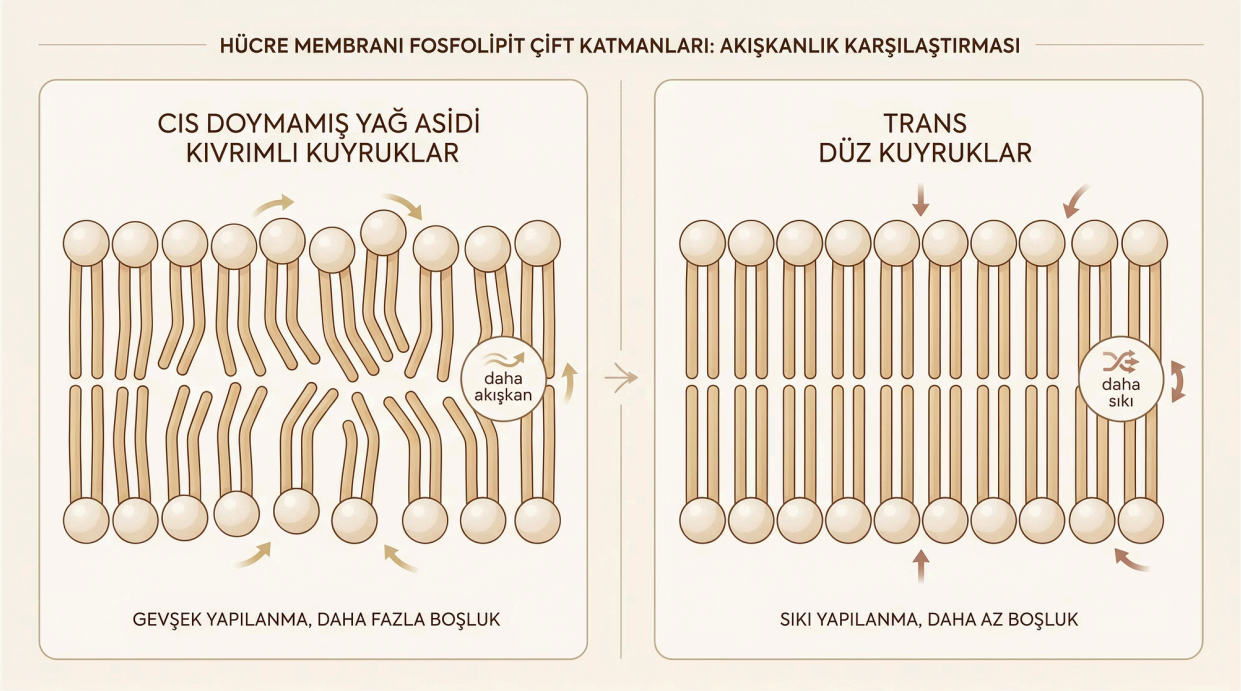


Asetil-CoA → Palmitoyl-CoA

Desatürazler Çift Bağ Ekler

Montaj Tamamlanır: Bombykol

Her adım, bir öncekinin çıktısını kullanan, hatasız çalışan bir montaj hattı gibi düzenlenmektedir.



Hücre Zarı Akışkanlığı: Cis Bükülmenin Rolü

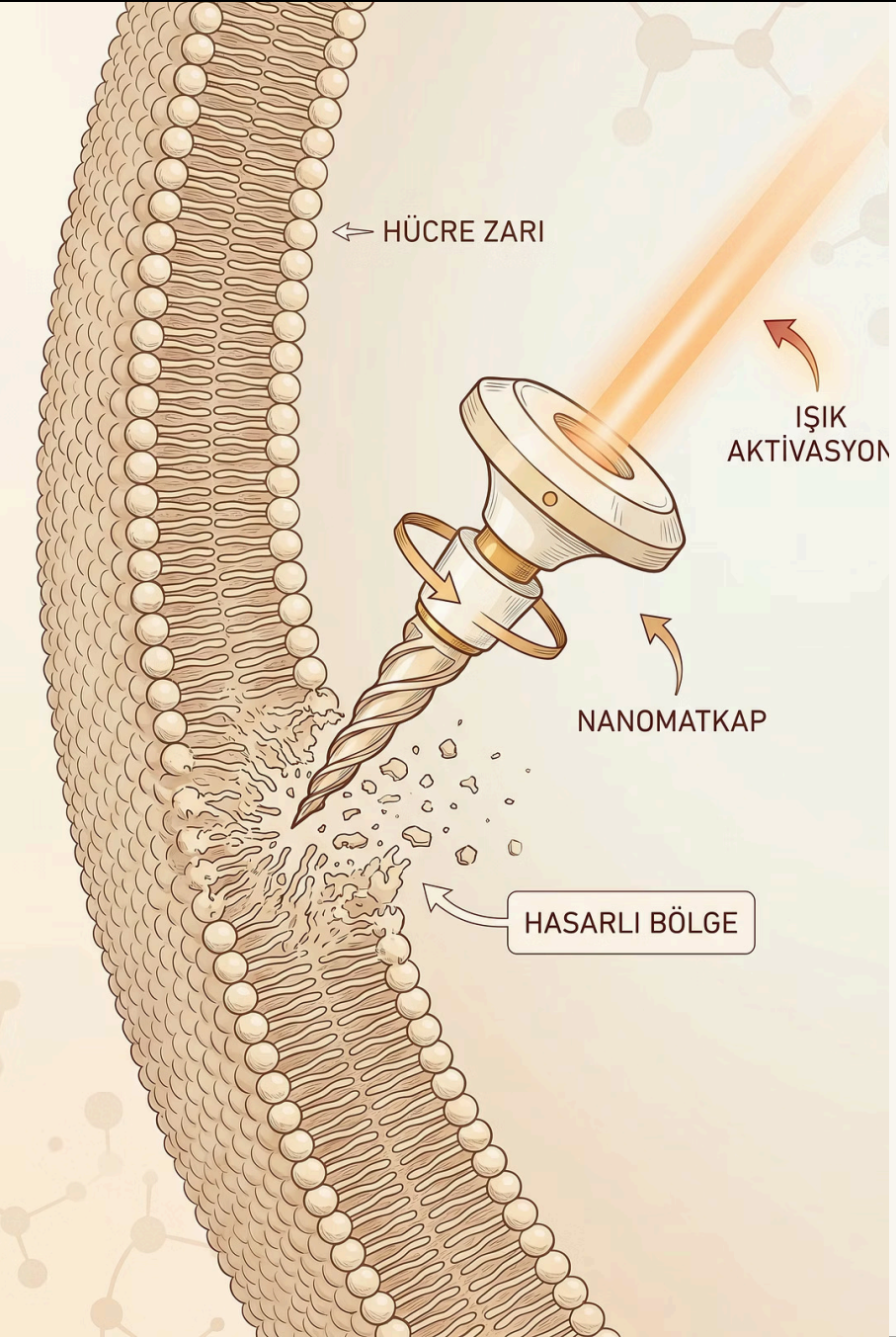
Hücre zarlarını oluşturan fosfolipitlerin yağ asidi kuyruklarının geometrisi, zarın canlılığını belirler.

Cis-Yağ Asitleri (örn. oleik asit)

Doğal doymamış yağ asitlerinin neredeyse tamamı cis konfigürasyonundadır; cis çift bağı karbon zincirinde 30–40 derecelik kalıcı bir bükülme (kink) oluşturur; bu bükülme moleküllerin sıkıca paketlenmesini engeller → zar düşük sıcaklıklarda bile akışkan ve esnek kalır

Trans-Yağ Asitleri (endüstriyel)

Düz ve lineer yapılarıyla tıpkı doymuş yağlar gibi sıkıca istiflenirler; hücre zarına girdiklerinde zarı sertleştirir, sinyal iletimini bozar ve kalp hastalıklarına zemin hazırlarlar



Moleküler Motorlar ve Nanodrill

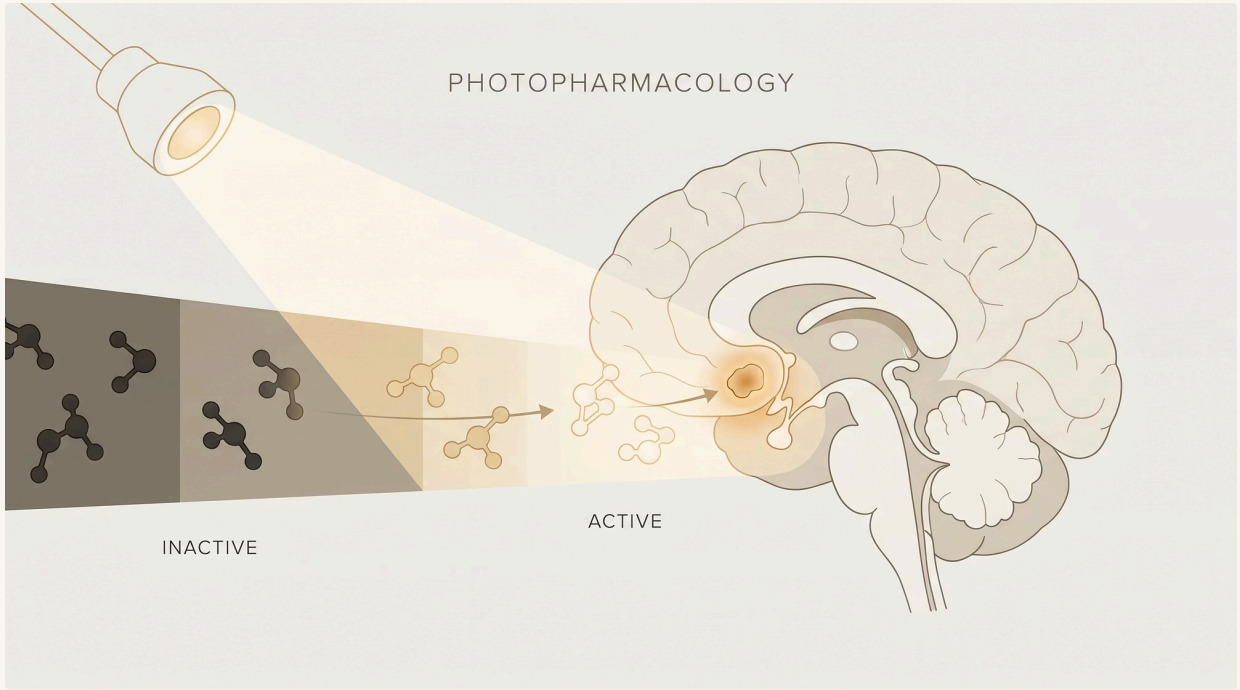
2016 Nobel Kimya Ödülü'nü kazanan Ben Feringa'nın öncülüğünde geliştirilen moleküler motorlar, ışıkla cis-trans izomerizasyonu yaparak tek yönlü dönme hareketi üretir.

Kanser Tedavisi (Nanodrill)

Bu motorlar kanser hücrelerinin zarına bağlanır; ışık komutuyla saniyede 2–3 milyon devirle döner; mekanik "delme etkisiyle" (drilling effect) kanser hücresini patlatır ya da içine nekrozu tetikleyen maddelerin girmesini sağlar

İyon Kanalı Kontrolü

Motorlar hücre zarındaki K^+ kanallarına entegre edilerek ışıkla açılıp kapanan kapılar gibi kullanılır; bu sayede tümör hücrelerinde programlı hücre ölümü (apoptoz) tetiklenebilir



Fotofarmakoloji: Işıkla Yönetilen İlaçlar

Geleneksel ilaçlar vücutta her yerde aktiftir ve yan etkilere yol açar. Fotofarmakoloji bu sorunu geometrik izomeriyle çözer.

01

Fotoswitch Eklenir

İlaç yapısına bir "azobenzen" veya benzeri fotoswitch eklenir; ilaç karanlıkta inaktif formda kalır

02

Hedefli Aktivasyon

Yalnızca hedeflenen dokuya (beyin, tümör) ışık uygulandığında aktif forma geçirilir

03

2025 Atılımı — Anksiyete Tedavisi

Beynin yalnızca amygdala bölgesindeki endişe devreleri susturulmuş; geleneksel ilaçların sersemlik ve bilişsel bozukluk gibi yan etkileri ortadan kaldırılmıştır

Z-Seçici Sentezde 2024–2025 Atılımı

Doğada enzimlerin kolayca gerçekleştirdiği Z-alken (cis) sentezi, termodinamik kararsızlığı nedeniyle laboratuvar ortamında uzun süre büyük bir engel olarak kaldı.

Fotokatalizör Sistemi

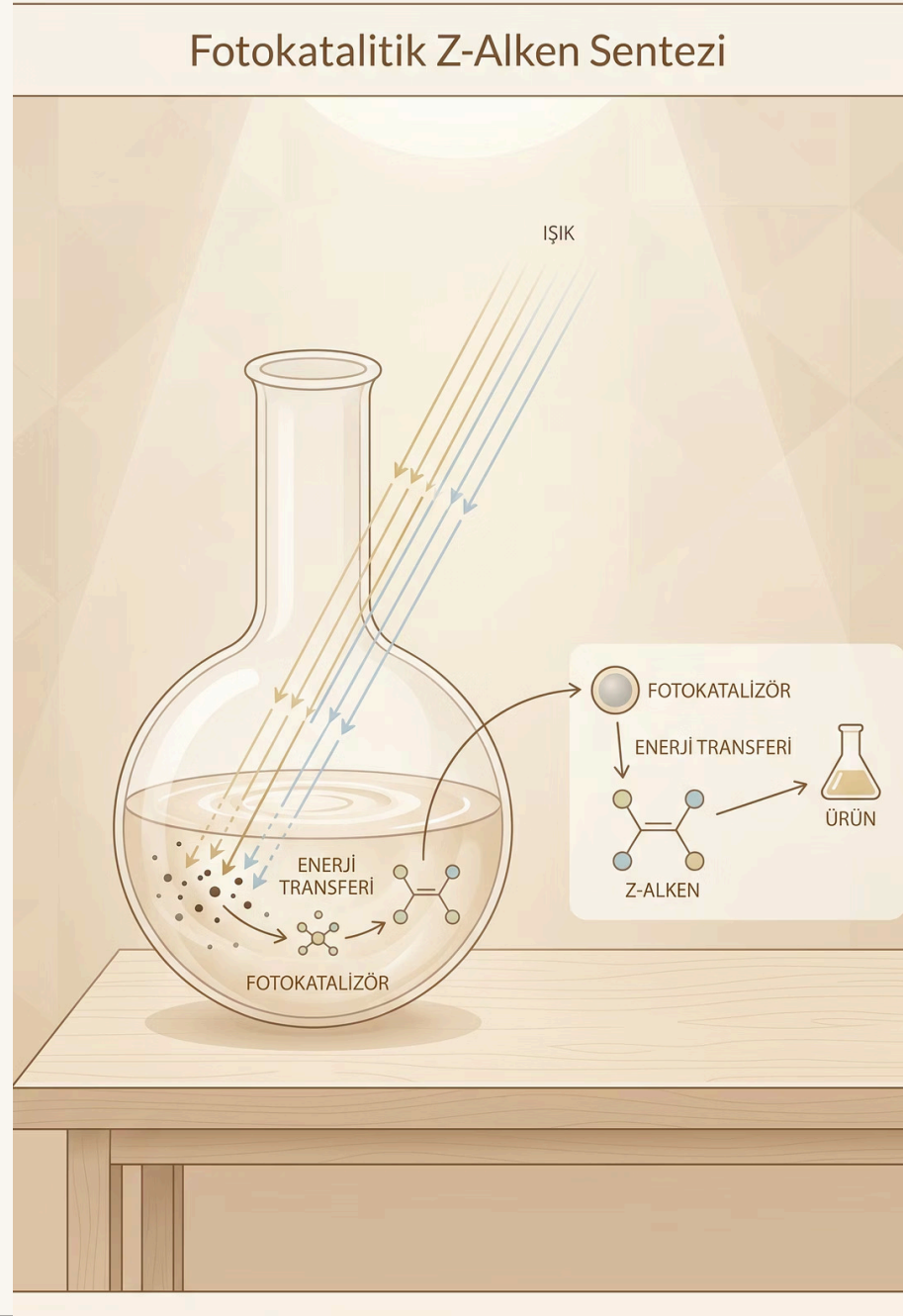
Nikel (Ni) veya Kobalt (Co) bazlı fotokatalizörler ışık enerjisini alarak reaktant moleküle aktarır

Enerji Transferi (EnT)

Bu enerji transferi reaksiyonu termodinamik dengemin tersine — "yokuş yukarı" — sürükler

Sonuç

Yüksek saflıkta Z-alkenlerin üretimi; ilaç hammaddesi üretiminde daha çevreci ve verimli yollar açılmaktadır



Kısıtlamadaki Tasarım

Alkenlerdeki rotasyon engeli yüzeysel bakışta bir "eksiklik" gibi görünebilir. Oysa bu yasak, hayatın çeşitliliği için açılmış en büyük kapıdır.

→ Pi Bağı Serbestçe Dönseydi

Retinal görme için gereken "kapanı" kuramazdı; feromonlar türe özgü şifre taşıyamazdı; hücre zarları dağılırdı

→ Fiziksel Sınır = Kimlik ve İşlev

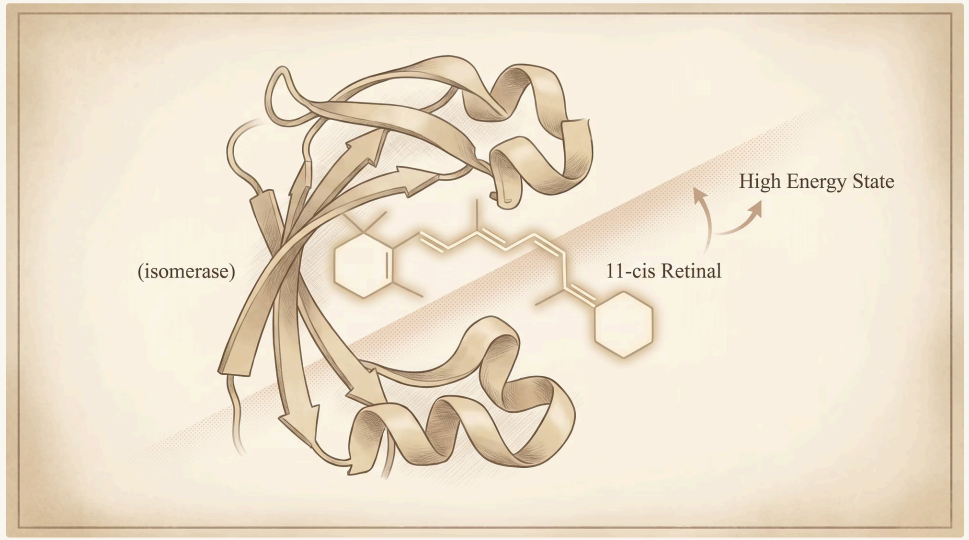
Maddeye konulan bu fiziksel sınır, ona kimlik ve işlev kazandırmak için tasarlanmış bir düzendir

→ Konturlar ve Anlam

Bir sanatçının tuvaline çizdiği konturlar resme nasıl anlam katıyorsa, atomlara yüklenen bu yasalar da maddeyi kaostan kurtarıp anlamlı biyolojik formlara dönüştürür

Tesadüfün Açıklayamadığı Seçicilik

Termodinamik yasaları sistemlerin en düşük enerjili hale gitme eğiliminde olduğunu söyler. Bu kurala göre biyolojik sistemlerin kararlı trans formunu tercih etmesi beklenir.



Retinal: Yüksek Enerjili Formda Tutuluyor

Retinal ısrarla yüksek enerjili **11-cis** formunda tutulur — özel izomeraz enzimleri bunu sağlamak için enerji harcar

Hücre Zarı: Kararsız Form Tercih Ediliyor

Hücre zarı yağ asitleri, kararlı trans yerine kararsız **cis** formunda sentezlenir — özel desatüraz enzimleri görevlendirilir

Başıboş Değil, Programlı

"Kolay ve kararlı" olanın değil, "zor ama işe yarayanın" seçilmesi; bunun için özel enzim sistemlerinin devreye sokulması — sürecin başıboş bir termodinamik sürükleniş olmadığını açıkça ortaya koyar

Sonuç: Eserden Müessire

Alkenlerin geometrik lisanı, bu derste işlenen her kavramı tek bir hakikate bağlar.

Hatasız Çalışan Bir Bütün

sp^2 hibritleşmesinden pi bağına, rotasyon engelinden izomeriye, retinalden feromonlara — her adım, bir öncekinin üzerine inşa edilmiş, hatasız çalışan bir bütündür

Sessiz ve Hatasız Sentez

Bilim insanının yüksek basınçlı reaktörler ve lazer sistemleriyle büyük çabalarla yapmaya çalıştığı seçici sentezi, küçücük bir retina hücresi sessiz sedasız ve hatasız biçimde her an gerçekleştirmektedir

Kusursuz Bir Programın Parçası

Atomlara o geometriyi veren, o geometriye o işlevi yükleyen ve o işlevi yaşamın devamı için şart koşan; sonsuz ilim ve kudret sahibi bir Sanatkardır — bu mükemmellik, maddenin kendi başına değil, kusursuz bir programın parçası olarak hareket ettiğinin sessiz ama güçlü bir ilanıdır